

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-050460

(43)Date of publication of application : 21.02.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-238039

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 06.08.2001

(72)Inventor : NITTA KAZUYUKI
KATO TETSUYA
AOKI TOMOSABURO

(54) CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE POSITIVE WORKING RESIST COMPOSITION FOR LIQUID CRYSTAL DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical amplification type positive working resist composition for a liquid crystal device which is low-cost, is excellent in resolution and sensitivity and has such excellent characteristics as a small reduction in film thickness and to provide a resist pattern using the resist composition.

SOLUTION: The chemical amplification type positive working resist composition is obtained by dissolving (A) an alkali-soluble resin comprising a novolak resin having 375-1,000 Å/sec alkali solubility in 2.38 wt.% aqueous solution of tetramethylammonium hydroxide, (B) a compound which generates an acid when irradiated with radiation and (C) a crosslinkable polyvinyl ether compound in an organic solvent. The resist pattern for a liquid crystal device is obtained by disposing a coating on a glass square substrate using the resist composition, exposing the coating through a mask pattern after drying and carrying out post-exposure heating and alkali development.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

13/15

PC-9121

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-50460

(P 2 0 0 3 - 5 0 4 6 0 A)

(43) 公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト' (参考)	
G03F 7/039	601	G03F 7/039	601	2H025
H01L 21/027		H01L 21/30	502	R

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-238039 (P 2001-238039)	(71) 出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22) 出願日	平成13年8月6日 (2001.8.6)	(72) 発明者	新田 和行 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	加藤 哲也 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
		(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄 (外 4 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 低価格であって、解像性及び感度に優れ、膜減りが小さい等の優れた特性を有する化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物及びそれを用いたレジストパターンの提供。

【解決手段】 次の成分 (A) ~ (C)、(A) 2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対するアルカリ溶解性が375~1000 Å/秒の範囲であるノボラック樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂、

(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物、及び

(C) 架橋性ポリビニルエーテル化合物、を有機溶剤に溶解してなる化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物；並びにガラス角基板上にかかる化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物を用いて塗布膜を設け、乾燥後、マスクパターンを介して露光し、露光後加熱処理し、次いでアルカリ現像する工程により得られる液晶素子用レジストパターン。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分(A)～(C)、(A) 2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対するアルカリ溶解性が375～1000Å/秒の範囲であるノボラック樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂、

(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物、及び

(C) 架橋性ポリビニルエーテル化合物、を有機溶剤に溶解してなる化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物。

【請求項2】 (A) 成分のアルカリ溶解性が、500～750Å/秒の範囲であるm-クレゾールホルムノボラック樹脂である請求項1記載の化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物。

【請求項3】 (B) 成分が、g (436nm) 線、h (405) 線及びi (365nm) 線のいずれかの照射により酸を発生する化合物である請求項1又は2記載の化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物。

【請求項4】 (C) 成分が次の一般式(I)で表されるアルコール

【化1】



(式中Rは、直鎖基、分岐基又は環基を含むアルカンからn個の水素原子を除いた基であり、nは2、3及び4の整数を示す)の水酸基の一部又は全部をビニル基でエーテル化した化合物である請求項1～3のいずれか1項に記載の化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物。

【請求項5】 さらに、(D)成分として、アミン類を(A)成分100重量部に対し、0.01～5重量部配合してなる請求項1～4のいずれか1項に記載の化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物。

【請求項6】 ガラス角基板上に請求項1～5のいずれか1項に記載の化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物を用いて塗布膜を設け、乾燥後、マスクパターンを介して露光し、露光後加熱処理し、次いでアルカリ現像する工程により得られる液晶素子用レジストパターン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高解像性、高感度で膜減りが少ない等の優れた特性を有し、薄膜トランジスタ(THIN FILM TRANSISTOR)などの液晶素子製造に使用される化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物、及びこれを用いた液晶素子用レジストパターンに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、液晶を用いたディスプレイが様々な電子機器に搭載され急速に普及しているが、その背景には液晶ディスプレイの低価格化がある。当然、そのような低価格化に伴い、その製造時使用されるレジストなどの各種材料のコストダウンも要望されている。このような背景から、今日の

液晶素子製造用のレジストは、第一に安価であることが産業上重要な要件となっている。また、低温ポリシリコン膜や連続粒界結晶膜が設けられた基板用のレジストとして、近年いっそうの高解像度化の要求が強まっている。

また、未露光部の現像後レジスト膜厚が現像前のレジスト膜厚より低くなる、いわゆる膜減りが大きくなると、後の工程のドライエッチング時の下地基板との選択比が小さくなり、不具合を起こすため、液晶素子製造用レジストには膜減りの低減も求められている。さらに、液晶素子製造用レジストは、シリコンウエーハとは比べものにならない、最新の基板では縦680mm×横880mm、600mm×720mm、550mm×670mm、旧世代でも360mm×460mmという超大型のガラス基板へ適用されるため、露光量の増大が必要なことから、高スループットを達成するために高感度化が必要である。さらにまた、超大型のガラス基板への適用のため半導体素子製造用のレジストとは全く異なる以下の要求をも満たさねばならない。

【0003】(ブレベークマージンの向上)液晶素子製造用レジストにおいては、上記のような大型基板全体で均一なサイズのレジストパターンが得られる必要がある。近年、低コスト化のためガラス基板一枚からなるべく多くの液晶表示デバイスを得る必要性が高まり、このため急速にガラス基板の大型化が進められ、このようなレジストパターンのサイズの均一性が求められるようになった。しかしながら、従来のレジストでは、ブレベーク温度により影響を受けやすく、得られるレジストパターンサイズバラツキがあった。

【0004】(現像マージンの向上)基板の大型化が進むことにより、カーテンフロータイプの現像方式が採用されている。この現像方式は、基板の横端からこれに対する横端迄、スリットから現像液を滴下するものである。このような現像方式では、現像開始時と現像終了時まで約5秒間の時差が発生する。この時差により現像開始時のレジストパターンサイズと現像終了時のレジストパターンサイズにずれが生じるという問題が発生している。したがって、この時差による影響をできるだけ少なくし、レジストパターンサイズを均一にすることが求められている。

【0005】(剥離性の向上)液晶素子製造工程では、レジストパターンを形成後、該レジストパターンをマスクとし、ウェットエッチング、ドライエッチング又はイオンブランテーションなどの各種処理が各ユーザー毎の製造プロセスに応じて異なった条件で施される。このような各種処理が施されるとレジストパターンは変質し、レジスト剥離液で剥離しにくいものへ変化する。したがって、剥離しにくいものへ変化したとしても、剥離性を向上させる必要がある。

【0006】しかしながら、従来のナフトキノンジアジト系非化学増幅型ポジレジストでは、高感度化すると膜

減りが大きくなるというトレードオフの関係があり、両者を満足することは困難であった。また、上記のように、基板の大型化に対する課題は認識されていたが、これらを解決するための手段は見出されていなかった。

【0007】また、従来の液晶素子製造用レジストは、半導体素子製造用のg線やi線ポジレジストとして長く実用に供され高い信頼性を有する点、低コスト化という観点からナフトキノンジアジド系の非化学増幅型レジストが用いられてきた。一方、半導体素子製造用レジストでは、近年の半導体素子の超微細化及び高感度化の要望を受け、0.35 μ m以下の一部のプロセスでは、化学増幅型レジストが採用され、今後のより微細なプロセスでは、化学増幅型レジストが主流となりつつある。そのような半導体素子製造用レジストの流れからすると、液晶素子製造用レジストにおいても化学増幅型レジストを採用することは、考えられないわけではない。

【0008】しかしながら、高解像性及び高感度化が達成できるとしても、それだけでは液晶素子製造用レジストとして十分とは言えない上に、従来の化学増幅型レジストは非常に高価であるという決定的問題を有することから、あまり検討されなかった。

【0009】本発明においては、従来の化学増幅型レジストを液晶素子製造用レジストに適用しようとしても、達成されなかった上記問題点、即ち、低価格であって、解像性及び感度に優れ、膜減りが小さい等の優れた特性を有する化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物及びそれを用いたレジストパターンを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、特定のアルカリ溶解性を有するノボラック樹脂、放射線照射により酸を発生する化合物及び架橋性ポリビニルエーテルを有機溶剤に溶解してなる化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物が、低価格であって、解像性及び感度に優れ、膜減りが小さい等の優れた特性を有することを見出し、本発明を完成した。

【0011】すなわち、本発明は、次の成分(A)～(C)、(A) 2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液に対するアルカリ溶解性が375～1000Å/秒の範囲であるノボラック樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂、(B)放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(C)架橋性ポリビニルエーテル化合物、を有機溶剤に溶解してなる化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物を提供するものである。本発明はまた、ガラス角基板上に請求項1～5のいずれか1項に記載の化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物を用いて塗布膜を設け、乾燥後、マスクパターンを介して露光し、露光後加熱処理し、次いでアルカリ現像する工程により得られる液晶素子用レジストパター

ンを提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】液晶素子製造用レジストは、大型化の傾向にあり、基板が大きいほど露光量を大きくする必要があることから、高スループットを達成するために高感度化への要求は高かった。しかしながら、高感度化と膜減りとはトレードオフの関係にあることから、これら両特性及び高解像性の3特性に優れたレジスト組成物はこれまで知られていなかった。従来化学増幅型で使用されなかった特定のノボラック樹脂を用いた本発明によって、はじめて上記3特性に優れた液晶素子用のレジスト組成物が得られたのである。

【0013】(A)成分について

(A)成分は、23℃における2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液に対するアルカリ溶解性が、375～1000Å/秒の範囲であるノボラック樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂を用いる必要がある。その好ましい範囲は、500～750Å/秒である。1000Åを超えると、現像後未露光部の膜減りが大きくなり、375Åより低くなると、スカムが発生しやすく、また像形成が困難になる。なお、この数値は、アルカリ可溶性樹脂を所定膜厚で基板上に設け、これを2.38重量%TMAH水溶液に浸漬し、該膜厚が0となるのに要する時間であり、アルカリ可溶性樹脂の単位時間当たりのアルカリ溶解性である。

【0014】そのようなアルカリ可溶性樹脂とは、上記定義のアルカリ可溶性を有するものであれば特に限定されない。例えば、従来ポジ型フォトリソレジスト組成物において被膜形成用物質として慣用されているもの、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、トリメチルフェノールなどの芳香族ヒドロキシ化合物とホルムアルデヒドなどのアルデヒド類とを酸性触媒の存在下に縮合させたものなどが用いられる。具体的には、

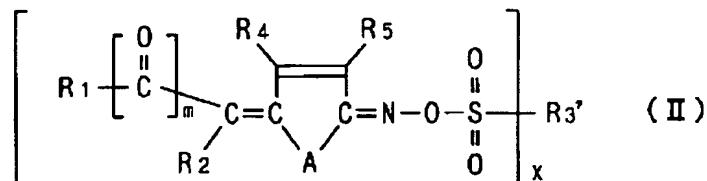
- ・重量平均分子量5000～14000のm-クレゾール100%を酸触媒下ホルムアルデヒド類と縮合して得られるm-クレゾールホルムノボラック樹脂、

- ・m-クレゾール30～80モル%、好ましくは30～50モル%とp-クレゾール70～20モル%、好ましくは70～50モル%の混合クレゾールを酸触媒下ホルムアルデヒド類と縮合して得られる、重量平均分子量2500～10000のクレゾールホルムノボラック樹脂などが挙げられる。酸触媒としては、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸などが挙げられるが、シュウ酸を用いることが、安価で容易に入手でき好ましい。ホルムアルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、ホルムアルデヒドを水に溶解したホルマリン又はトリオキサンなどを挙げるができるが、通常ホルマリンが用いられる。

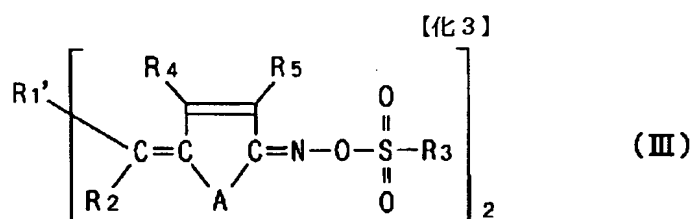
【0015】(B)成分について

(B)成分は、(A)成分と(C)成分は、プレバーク

時に熱により架橋して基板全面にアルカリ不溶化レジスト層を形成するので、露光部で露光により酸を発生させ、該酸により該架橋を分解し、該不溶化したレジスト層をアルカリ可溶へ変化させる機能を有するものであればよい。そのような機能を有する放射線の照射により酸を発生する化合物とは、化学増幅型レジストに用いられるいわゆる酸発生剤であり、これまで多数のものが提案されており、これらの中から任意に選択して用いればよ



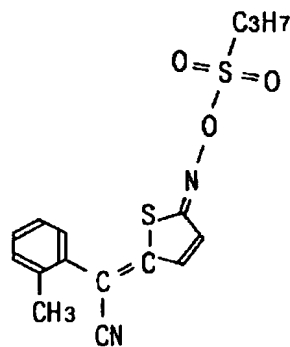
【0017】



【0018】（式中、mは0又は1、Xは1又は2、R₁は1又はそれ以上のC₁-C₁₁アルキル基が置換していてもよいフェニル基、CN等、R₁'はC₁-C₁₁アルキレン基等、R₂はR₁と同義等、R₃はC₁-C₁₁アルキル基等、R₃'はR₃と同義等、R₄、R₅は独立に水素原子等、AはS、O等を示す。）で表される化合物（USP 6004724）。具体的には、例えば

【0019】

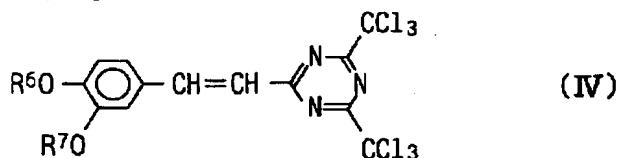
【化4】



【0020】のようなチオレン含有オキシムスルホネートが挙げられる。

【0021】

【化5】



い。液晶素子製造用レジストでは、g線、h線、i線の共存する紫外線が用いられるので、これらのうち、このような紫外線の照射を受け、酸発生効率の高い化合物が好ましい。そのような化合物としては、例えば以下のような化合物が挙げられる。

【0016】

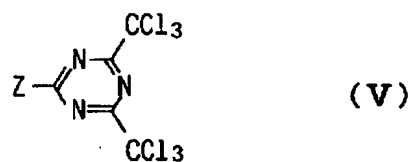
【化2】

【化3】

【0022】（式中、R⁴、R⁵は、それぞれ炭素数1～3のアルキル基を示す。）で表されるビス（トリクロロメチル）トリアジン化合物、又は該化合物（IV）と

【0023】

【化6】



【0024】（式中、Zは、4-アルコキシフェニル基等を示す。）で表されるビス（トリクロロメチル）トリアジン化合物とを組み合わせたもの（特開平6-289614号公報、特開平7-134412号公報）。具体的には、例えば2-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-メトキシ-4-エトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-メトキシ-4-プロポキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-4-メトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3,4-ジエトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-エトキシ-4-プロポキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、2-[2-(3-プロポキシ-4-メト

キシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (3 - プロボキシ - 4 - エトキシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (3, 4 - ジプロボキシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジンなどを挙げることができる。これらのトリアジン化合物は単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0025】一方、前記トリアジン化合物 (IV) と、
 所望に応じて組み合わせ用いられる前記トリアジン化合物 (V) としては、例えば2 - (4 - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - エトキシフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - プロボキシフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - プトキシフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - メトキシナフチル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - エトキシナフチル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - プロボキシナフチル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - プトキシナフチル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - メトキシ - 6 - カルボキシナフチル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - メトキシ - 6 - ヒドロキシナフチル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (2 - フリル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (5 - メチル - 2 - フリル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (5 - エチル - 2 - フリル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (5 - プロピル - 2 - フリル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (3, 5 - ジメトキシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (3 - メトキシ - 5 - エトキシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (3 - メトキシ - 5 - プロボキシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (3 - エトキシ - 5 - メトキシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (3, 5 - ジエトキシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、

2 - [2 - (3 - エトキシ - 5 - プロボキシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (3 - プロボキシ - 5 - メトキシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (3 - プロボキシ - 5 - エトキシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (3, 5 - ジプロボキシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (3, 4 - メチレンジオキシフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (3, 4 - メチレンジオキシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジンなどが挙げられる。これらのトリアジン化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

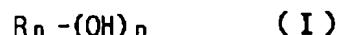
【0026】(C) 成分について

(C) 成分の架橋性ポリビニルエーテル化合物は、

(A) 成分とともに、プレバーク時の加熱により架橋して基板全面にアルカリ不溶化レジスト層を形成する。そして、(B) 成分から発生した酸の作用により、該架橋が分解され、露光部はアルカリ可溶性へ変化し、未露光部はアルカリ不溶のまま変化しない。したがって、(A) 成分とともに、プレバーク時の加熱により架橋して基板全面にアルカリ不溶化レジスト層を形成する機能を有する (C) 成分であれば、その種類に特に制限はない。このようなポリビニルエーテル化合物は、特開平6-148889号公報、特開平6-230574号公報に多数列挙されており、これらの中から任意に選択して使用することができるが、特に熱架橋性と酸による分解性に起因するレジストプロファイル形状、及び露光部と未露光部のコントラストの特性を考慮すると、次の一般式で表されるアルコール

【0027】

【化7】



【0028】(式中、Rは、直鎖基、分岐基又は環基のアルカンからn個の水素原子を除いた基であり、nは2、3及び4の整数を示す。)の水酸基の一部又は全部をビニル基でエーテル化した化合物が好ましい。具体的には、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 3-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、シクロヘキサ

ンジメタノールジビニルエーテルなどが挙げられる。これらの中では、架橋性ジビニルエーテル化合物がより好ましく、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルが特に好ましい。

【0029】(B)成分、(C)成分の配合量は、

(A)成分100重量部に対し、(B)成分は1~30重量部、特に1~20重量部が好ましく、(C)成分は0.1~25重量部、特に1~15重量部が好ましい。

【0030】(D)成分について

露光部からの酸の過剰拡散防止及びレジストパターンの経時安定性の観点から、本発明の化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物には、アミン類を配合することが好ましい。アミン類としては、例えばプレバーク時の加熱によりレジスト膜中から揮散しにくいジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどの第2級又は第3級アルカノールアミンや、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミンなどの第2級又は第3級アルキルアミンが挙げられる。その配合量は、

(A)成分100重量部に対して0.01~5重量部が好ましく、0.1~1重量部が特に好ましい。

【0031】本発明に用いる有機溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソブチルメチルケトン、イソアミルメチルケトン、1,1,1-トリメチルアセトンなどのケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート又はジエチレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；及び酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独でも、また2種以上を混合して用いてもよい。

【0032】本発明の化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて相容性のある添加物、例えばレジスト膜の性能などを改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、界面活性剤、現像した像をより一層可視的にするための着色料、より増感効果を向上させるための増感剤やハレーション防止用染料、密着性向上剤などの慣用の添加物を含有させることができる。

【0033】本発明の化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物は、(A)成分、(B)成分、(C)成分及び必要に応じてその他の成分を、有機溶剤に溶解することにより調製することができる。

【0034】本発明の液晶素子用レジストパターンは、

かかる化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物を用いて得られるものである。すなわち、まずガラス基板に、上記化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物をスピンナー等を用いて塗布し、塗布膜を設ける。これを、例えばホットプレート等でプレバークして乾燥した後、マスクパターンを介して露光する。これを加熱処理(PEB)した後、TMAH等のアルカリ現像液をカーテンフロー方式等により塗布するか、又はアルカリ現像液に浸漬等し、洗浄、乾燥することにより、レジストパターンが形成される。

【0035】

【実施例】次に実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

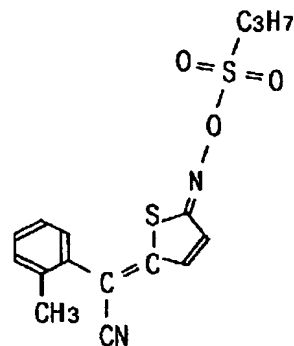
【0036】実施例1

(A)成分として、m-クレゾール100モル%にシュウ酸とホルマリンを加え、縮合反応して得られた重量平均分子量10000のm-クレゾールホルムノボラック樹脂を用いた。この樹脂の2.38重量%TMAH水溶液に対するアルカリ溶解性は、750Å/秒であった。

(B)成分として、

【0037】

【化8】



【0038】を用いた。(A)成分100重量部、

(B)成分6重量部、(C)成分としてシクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル8重量部、(D)成分としてトリイソプロパノールアミン0.2重量部及び非イオン性フッ素・シリコーン系界面活性剤(商品名メガファックR-08(大日本インキ化学工業社製))0.04重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート395重量部に溶解し、化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物を調製した。次いで、クロム膜付きガラス基板(150mm×150mm)上に、調製した化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物を、膜厚1.5μmになるようにスピンナー塗布したのち、ホットプレートの温度を130℃(プレバーク)として、90秒間乾燥し、乾燥塗膜を得た。次いでテストチャートマスクを介してミラープロジェクション・アライナーMPA-600FA(キャノン社製)を用いて露光し

た。次いで、ホットプレートの温度を120℃とし90秒間露光後加熱処理(PEB)した。次いで、23℃にて2.38重量% TMAH水溶液中に60秒間浸漬し、純水で30秒間リンスし、乾燥することにより、露光部分を除去し、基板上にレジストパターンを形成した。

【0039】このようにして得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡により観察した。限界解像度とその際の露光量を感度とし表1に示す。また、同様にレジストパターンの断面形状が矩形となるレジストパターンサイズを表1に示す。また、上記パターン形成プロセスにおいて、現像時間を120秒とした場合の未露光部の現像前から現像後の膜厚の変化を膜減り量として表1に示す。また、上記パターン形成プロセスにおいて、プレバーク温度のみを10℃の範囲で変化させ、各温度で得られるレジストパターンサイズから、単位温度当たりのレジストパターンの寸法変化量をプレバークマージンとして求めた。その結果を表1に示す。また、上記パターン形成プロセスにおいて、現像処理のみを浸漬からカーテンフロー式に変え、現像開始時のレジストパターンサイズと現像終了時のレジストパターンサイズからその差を現像マージンとして求めた。その結果を表1に示す。また、上記パターン形成プロセス後200℃のポストバークを行いレジスト変質膜を形成し、該変質膜を代表的レジスト剥離液であるST-106(商品名、東京応化工業株式会社製)で剥離に要する時間を剥離性として評価した。その結果を表1に示す。

【0040】実施例2

実施例1の化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物の組成を次のように変えた以外は、実施例1と同様にし、各特性を評価した。(A)成分として、m-クレゾール35モル%とp-クレゾール65モル%にシュウ酸とホルマリンを加え、縮合反応して得られた重量平均分子量4000のクレゾールホルムノボラック樹脂を用いた。なお、この樹脂の2.38重量% TMAH水溶液に対するアルカリ溶解性は500Å/秒であった。(B)成分、(C)成分、(D)成分は実施例1と同じである。(A)成分100重量部、(B)成分3重量部、(C)成分4重量部、(D)成分0.1重量部及び非イオン性フッ素・シリコン系界面活性剤(商品名メガファックR-08(大日本インキ化学工業社製))0.04重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート395重量部に溶解し、化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物を調製した。結果を表1に示す。

【0041】比較例1(ナフトキノンジアジド系レジスト)

実施例1の化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物の組成を次のように変えた以外は、実施例1と同様にし、各特性を評価した。m-クレゾール35モル%とp-クレゾール65モル%にシュウ酸とホルマリンを加

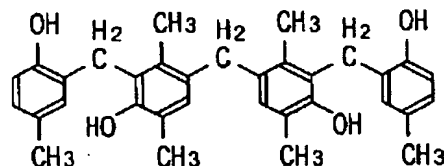
え、縮合反応して得られた重量平均分子量4000のクレゾールホルムノボラック樹脂を、アルカリ可溶性樹脂成分とした。なお、この樹脂の2.38重量% TMAH水溶液に対するアルカリ溶解性は500Å/秒であった。感光性成分として2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1モルに対しナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸クロライド2.4モルを反応させたエステル化物を用いた。該樹脂100重量部、該感光性成分25重量部、増感剤としてビス(4-ヒドロキシ-2,3,5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン10重量部、非イオン性フッ素・シリコン系界面活性剤(商品名メガファックR-08(大日本インキ化学工業社製))0.04重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート395重量部に溶解し、化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物を調製した。結果を表1に示す。

【0042】比較例2(3成分系化学増幅型ポジレジスト)

実施例1の化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物の組成を次のように変えた以外は、実施例1と同様にし、各特性を評価した。m-クレゾール100モル%にシュウ酸とホルマリンを加え、縮合反応して得られた重量平均分子量10000のクレゾールホルムノボラック樹脂をアルカリ可溶性樹脂成分として用いた。なお、この樹脂の2.38重量% TMAH水溶液に対するアルカリ溶解性は750Å/秒であった。酸発生剤成分は実施例1と同じである。溶解抑制剤成分1は、

【0043】

【化9】



【0044】の水酸基の水素原子の一部又は全部がtert-ブトキシカルボニルメチル基で置換された化合物を用いた。溶解抑制剤成分2は、デオキシコール酸のカルボキシル基及び水酸基の水素原子の一部又は全部が1-エトキシン-1-エチル基で置換された化合物を用いた。アミン成分は実施例1と同じである。アルカリ可溶性樹脂成分100重量部、酸発生成分5重量部、溶解抑制剤成分18重量部、溶解抑制剤成分28重量部、トリイソプロパノールアミン0.1重量部、非イオン性フッ素・シリコン系界面活性剤(商品名メガファックR-08(大日本インキ化学工業社製))0.04重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート395重量部に溶解し、化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物を調製した。結果を表1に示す。

【0045】

【表 1】

	限界解像度 (μm)	感度 (mJ/cm^2)	膜減量 (μm)	レジスト パターン サイズ (μm)	プレバーク マージン ($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)	現像マージン ($\mu\text{m}/20\text{sec}$)	剥離性 (min)
実施例 1	1.3	10	0.064	2.0	0.12	0.04	2
実施例 2	1.3	30	0.060	2.0	0.08	0.03	2
比較例 1	1.5	18	0.162	3.0	0.41	0.75	10
比較例 2	2.5	12	0.07	3.5	1.14	0.70	2

【0046】表 1 から明らかなように、いずれの項目についても、実施例 1、2 は、比較例 1、2 よりも優れていた。

【0047】

【発明の効果】本発明の化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物を用いた液晶素子用レジストパターンは、以下の効果を有する。

(1) 高解像性、高感度及び膜減りの低減の 3 つの特性を有する。従来のナフトキノンジアジド系非化学増幅型ポジレジストでは、高感度化すると、膜減りが大きくなるというトレードオフの関係があり、両者を満足することは困難であったが、本発明組成物により、両者を満足させることが可能となった。また、本発明組成物により、高い限界解像度を達成できる。実施例 1、2 とも約 $1.3\mu\text{m}$ の限界解像度である。なお、従来の液晶素子製造用ナフトキノンジアジド系非化学増幅型ポジレジストの限界解像度は約 $1.4\mu\text{m}$ であった。また、3 成分系化学増幅型ポジ型レジストの限界解像度は約 $2.5\mu\text{m}$ であった。

(2) レジストパターン形状の矩形性向上

(3) プレバークマージンの向上：レジストパターンサイズ変化量を、従来に比べて $1/3$ 以下とすることがで

きた。従来レジストの温度あたりのレジストパターンサイズ変化量は、 $0.41\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ であった。これに対し、実施例 1、2 では、 $0.08\sim 0.12\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ が達成できた。

(4) 現像マージンの向上：レジストパターンサイズずれを大幅に減少させることができる。従来のレジストパターンサイズずれは $0.75\mu\text{m}$ であった。これに対し、実施例 1、2 では、 $0.03\sim 0.04\mu\text{m}$ まで抑制できた。

(5) 剥離性の向上：レジストパターンの変質を大幅に抑制することができる。従来のレジストでは、ポストベーク 160°C で形成した変質膜を剥離液温度 60°C で剥離に要する時間が 10 分であったのに対し、本発明組成物ではポストベーク 200°C で形成した変質膜を剥離液温度 23°C で剥離に要する時間が 2 分以内であった。

(6) 低コスト化：液晶素子用レジストは、パソコンなどの液晶デバイスを搭載した電子機器の値下がりの影響を受け、強い低コスト化の要求がある。本発明の化学増幅型ポジ型液晶素子用レジスト組成物は、上記 (1) から (5) の特性を有しながら、かつ低コスト化に対応することができ、化学増幅型液晶素子用レジスト組成物の商業化が容易になった。

フロントページの続き

(72) 発明者 青木 知三郎
神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東
京応化工業株式会社内

F ターム (参考) 2H025 AA02 AA04 AB16 AB17 AC01
AD03 BE00 BE10 BG00 CB29
CC17 FA17